

## PRODUCTION OF CHLOROSULFONYL ISOCYANATE

[71] Applicant: KYOWA GAS CHEM IND  
CO LTD

[72] Inventors: NAKAMURA AKIRA;  
ONO MATSUO; SEGAWA HIROZO

[21] Application No.: JP61219412

[22] Filed: 19860919

[43] Published: 19880408

[No drawing]

[Go to Fulltext](#)

[57] Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as an intermediate raw material for pharmaceuticals, agricultural chemicals, etc., in high yield and purity on an industrial scale with a simple procedure, by adding and reacting cyanogen chloride to liquid sulfuric anhydride at a specific temperature. CONSTITUTION: Chlorosulfonyl isocyanate is produced by reacting sulfuric anhydride with cyanogen chloride. The reaction is carried out by adding cyanogen chloride to liquid sulfuric anhydride keeping the temperature of the reaction system to 20W50°C, preferably 25W40°C. Any liquid sulfuric anhydride can be used in the reaction, however, the use of  $\gamma$ -type anhydride is preferable. The cyanogen chloride may be gaseous or liquid state, however, a gaseous cyanogen chloride is more preferable. The amount of cyanogen chloride is 0.8W1.3mol, preferably 0.9W1.1mol per 1mol of the sulfuric anhydride. COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

[51] Int'l Class: C01C00314 C07C38100

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-77855

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 C 161/00  
C 01 C 3/14

識別記号

庁内整理番号

Z-7419-4H  
6750-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 クロロスルホニルイソシアネートの製造方法

⑮ 特 願 昭61-219412

⑯ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑰ 発 明 者 中 村 晶 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内  
⑰ 発 明 者 小 野 松 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内  
⑰ 発 明 者 瀬 川 博 三 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内  
⑱ 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3丁目8番2号  
⑲ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

クロロスルホニルイソシアネートの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

無水硫酸と塩化シアンとを反応させてクロロスルホニルイソシアネートを製造する方法において、液体無水硫酸中へ塩化シアンを添加し、反応系の温度を20～50℃に保って反応を行なうことを特徴とするクロロスルホニルイソシアネートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、クロロスルホニルイソシアネートの製造方法に関するものである。詳しく述べると、高純度のクロロスルホニルイソシアネートを高収率で製造する方法に関するものである。

クロロスルホニルイソシアネートは、N-カルボニルスルファモイルクロライドとも称され、化学式  $O=C=NSO_2Cl$  で示され、医薬、農薬、甘味剤等を製造するための中間原料や、合成繊維、

合成樹脂等の改質剤として有用な化合物である。

(従来の技術)

クロロスルホニルイソシアネートは、無水硫酸と塩化シアンとの反応により得られることは知られている[オーガニック・シンセシス・コレクション(Org. Synth. Coll.)第5巻第226～231頁、アングヴァンテ・ヘミー・インターナショナル・エディション(Angew. Chem. Internat. Edit.)第7巻第3号第172～173頁(1968年)、ヘミッシュ・ベリヒテ(Chem. Ber.)第89巻第1071～1079頁(1956年)、西独特許第928,896号(1955年)および英国特許第774,276号(1957年)]。

しかしながら、これらの文献のうち前二者に記載されている方法は、液体塩化シアン中へ5℃以下の低温条件下に無水硫酸を添加することによりスルホニルイソシアネートを製造する方法であり、無水硫酸に対して1.5～3倍モルの多量の液化塩化シアンを使用しなければならないので、経済的にかつ安全上も工業的生産に適さず、しかも単離収率も60～62%程度と低く、また得ら

れる製品も品質が不十分である。

一方、後三者に記載されている方法は、無水硫酸と塩化シアンとを100℃以上、例えば100～200℃の温度条件下に混合することにより行なわれているが、この方法では両者の流量の制御が困難でかつ反応条件によって副生物が多く、このため製品の品質が不十分であった。

高純度のクロロスルホニルイソシアネートを得る方法としては、無水硫酸と塩化シアンとの反応により得られる粗製クロロスルホニルイソシアネートをベンゾニトリルまたはその誘導体で処理することにより精製する方法が知られている（米国特許第 3,375,088号）。しかしながら、このような方法では、無水硫酸と塩化シアンとの反応による反応工程と、粗製クロロスルホニルイソシアネートを精製する工程とを別々に設ける必要があり、さらにベンゾニトリル等の処理剤の回収精製工程も必要であるので、工程が複雑であり、設備費が高価となり、さらに操作工程に時間がかかり、かつ煩雑であり、工業的な製法としては満足できる

望ましい。また無水硫酸の重合防止のために、少量、例えば 0.0001～5重量%、好ましくは 0.001～1重量%の安定剤を添加してあるものであってもさしつかえない。安定剤としては、有機ケイ素、四塩化炭素、ジメチル硫酸、ホウ素化合物、リン化合物、芳香族炭化水素、芳香族スルホン酸等がある。

本発明方法において使用される塩化シアンは、気体および液体のいずれでもよいが、気体状態で使用することがより望ましい。塩化シアンは、青酸と塩素とから工業的に製造され得るもので、通常96～99重量%の純度を有しているが、95重量%以上の純度のものであってもさしつかえない。塩化シアンの使用量は、無水硫酸に対して0.8～1.3モル倍、好ましくは0.9～1.1モル倍である。すなわち、0.8モル倍未満および1.3モル倍を越えるとクロロピロスルホニルイソシアネート、2,6-ジクロロ-1,4,3,5-オキサチアジン-4,4-ジオキソ等の副生成物の形成が多くなり、収率および純度ともに低下す

ものではなかった。

（発明が解決しようとする問題点）

したがって、本発明の目的はクロロスルホニルイソシアネートの新規な製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、無水硫酸と塩化シアンとの反応により高純度のクロロスルホニルイソシアネートを高収率で経済的に製造する方法を提供するものである。

（問題点を解決するための手段）

これらの諸目的は、無水硫酸と塩化シアンとを反応させてクロロスルホニルイソシアネートを製造する方法において、液体無水硫酸中へ塩化シアンを添加して反応を行ない、該塩化シアン添加時の反応系の温度を20～50℃に保つことを特徴とするクロロスルホニルイソシアネートの製造方法により達成される。

（作用）

以下、本発明方法をさらに詳細に説明する。

本発明において使用される無水硫酸は、液状のものであればいずれも使用できるが、特にγ型が

る。

塩化シアンの液体無水硫酸への添加方法は、例えば塩化シアンが気体状態である場合には、ガス導入管をその反応器底部付近に達するように液体無水硫酸中へ浸漬し、該ガス導入管により液体無水硫酸中へ泡出させ、攪拌しながら気液接触を充分行なわせる。一方、塩化シアンが液体状態である場合にも、前記のごとき導入管より液状塩化シアンを導出させるかあるいは上部より滴下して攪拌しながら液液接触を充分行なわせる。

液体無水硫酸中への塩化シアンの添加時の反応系の温度は20～50℃、好ましくは25～40℃であり、この温度に保って反応を行なう。すなわち、20℃未満および50℃を越えると、複生成物の形成が多くなり、収率および純度ともに低下する。塩化シアンの添加時間は、反応系内の温度により多少変動するが、0.5～5時間、特に1～3時間が望ましい。すなわち、0.5時間未満では転化が不十分であり、一方、5時間を越えると副生成物の形成が起こり好ましくないからで

ある。

前記のごとき方法で得られたクロロスルホニルイソシアネートは、必要によりさらに精製される。精製は、通常反応後の反応溶液を常圧下または減圧下に通常の蒸留塔を用いて蒸留することにより行なうことができる。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

容量200mlの四つ口フラスコに、攪拌器、温度計、還流管およびフラスコの底部にほぼとく長さのガラス管(内径6mm)のガス導入管をとりつけた。この四つ口フラスコ内に、 $\gamma$ 型の液体無水硫酸(商品名 日曹サルファン)79.5gを入れ、攪拌下に塩化シアンガス(62.9g相当)を2時間かけて導入した。その間、反応系内の温度が25~35℃になるように、外部浴を用いて調整した。その後25~30℃で0.5時間攪拌した。反応終了後、四つ口フラスコの還流管およ

の四つ口フラスコ内に液体塩化シアン61.5gを入れ、0℃に冷却し攪拌下に、滴下ロートから無水硫酸80.1gを、約1.5時間かけて添加した。その間、反応系内の温度が0℃以下になるように、外部浴を用いて調整した。添加終了後、反応系内の温度を25~30℃で2時間攪拌した。反応後、実施例1と同じ蒸留塔を用いて常圧蒸留し、沸点104~108℃/760mmHgの留分として28.3g(20%収率)のクロロスルホニルイソシアネートを得た。

##### 比較例 2

比較例1と同様に、液体塩化シアン61.5g中へ、無水硫酸80.1gを添加し、添加後、反応系内の温度を25~30℃で2時間攪拌した後、滴下ロートおよび還流管をフラスコからはずし、フラスコの底部にほぼとく長さのガラス管(内径6mm)のガス導入管を、実施例1と同じ蒸留塔にとりつけた。

反応混合物を100~130℃に加温し、攪拌下に塩化シアンガス(約60g)を1分間に約0.

びガス導入管部をはずし、充てん物(Glass helices)のはいった内径1.5cm、高さ10cmの蒸留塔をとりつけ、常圧で蒸留し、沸点106~107℃/760mmHgの留分として119.1g(84.6%収率)のクロロスルホニルイソシアネートを得た。

##### 実施例 2

実施例1と同じ装置を用い、フラスコ中に $\gamma$ 型液体無水硫酸79.5gを入れ、攪拌下に塩化シアンガス68.0gを1時間かけて導入した。その間、反応系内の温度が20~48℃の範囲になるように外部浴を用いて調整した。その後30℃で1時間攪拌した後、実施例1と同じ蒸留塔を用いて、圧力100mmHgで減圧蒸留し、沸点55~56℃/100mmHgの留分として104.2g(74%収率)のクロロスルホニルイソシアネートを得た。

##### 比較例 1

容量200mlの四つ口フラスコに、攪拌器、温度計、還流管および滴下ロートをとった。こ


01モルの速度で吹きこみながら、蒸留塔の上部から流出する粗クロロスルホニルイソシアネートを得た。フラスコ内の残留物が5ml程度になったとき、塩化シアンガスの導入をやめ、蒸留を中止した。粗生成物を実施例2と同じ蒸留塔を用いて減圧蒸留し、沸点52~56℃/100mmHgの留分として77.9g(55%収率)のクロロスルホニルイソシアネートを得た。

#### (発明の効果)

以上述べたように、本発明は、無水硫酸と塩化シアンとを反応させてクロロスルホニルイソシアネートを製造する方法において、液体無水硫酸中へ塩化シアンを添加し、反応系の温度を20~50℃に保って反応を行なうことを特徴とするクロロスルホニルイソシアネートの製造方法であるから、従来法の問題点であったクロロスルホニルイソシアネートの低収率および副生成物に基づく低純度という欠点を解消し、高純度のクロロスルホニルイソシアネートを高収率で、しかも工業的に極めて簡単な方法で得ることができるという利点

がある。

特許出願人 協和ガス化学工業株式会社

代理人 弁理士 八 田 幹 雄   
(ほか1名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**